

evidence

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-020579

(43)Date of publication of application : 24.01.1992

(51)Int.Cl.

C09D 17/00
B01F 17/00
B01F 17/34
C08J 3/20
C08K 3/04
C08L 21/00
C09C 1/56
// C08L 21:00

(21)Application number : 02-124550

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1990

(72)Inventor : IGARASHI TAIZO

(54) DISPERSANT FOR CARBON BLACK FOR RUBBER

(57)Abstract:

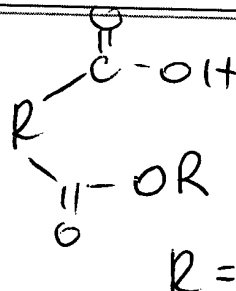
PURPOSE: To improve the dispersibility of carbon black having a large nitrogen adsorption surface area in rubber and the workability in kneading it with rubber by using as the dispersant an ester of either an unsaturated fatty acid or an unsaturated alcohol, each having a specified number of carbon atoms.

CONSTITUTION: An 8-24C unsaturated fatty acid (e.g. oleic acid) and an alcoholic compound having a molecular weight of 3,000 or lower (e.g. diethylene glycol) are subjected to esterification to give an ester (A) comprising a partial ester preferably having a degree of esterification of 80% or lower. Separately, an 8-24C unsaturated alcohol (e.g. oleyl alcohol) and a compound containing a COOH or acid anhydride group and having a molecular weight of 3,000 or lower (e.g. maleic anhydride) are subjected to esterification to give an ester (B) comprising a partial ester preferably having a degree of esterification of 80% or lower. Component A or B, i.e., the ester having an unsaturated alkyl or acyl group and preferably having a free OH or COOH group, is used as the title dispersant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]



[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[MENU](#)

[SEARCH](#)

[INDEX](#)

[JAPANESE](#)

1 / 1

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04020579 A**

(43) Date of publication of application: 24 . 01 . 92

J1017 U.S. PTO
09/923533



(51) Int. Cl

C09D 17/00
B01F 17/00
B01F 17/34
C08J 3/20
C08K 3/04
C08L 21/00
C09C 1/56
// C08L 21:00

(21) Application number: **02124550**

(71) Applicant: **NIPPON OIL & FATS CO LTD**

(22) Date of filing: 15 . 05 . 90

(72) Inventor: **IGARASHI TAIZO**

(54) DISPERSANT FOR CARBON BLACK FOR RUBBER

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the dispersibility of carbon black having a large nitrogen adsorption surface area in rubber and the workability in kneading it with rubber by using as the dispersant an ester of either an unsaturated fatty acid or an unsaturated alcohol, each having a specified number of carbon atoms.

CONSTITUTION: An 8-24C unsaturated fatty acid (e.g. oleic acid) and an alcoholic compound having a molecular weight of 3,000 or lower (e.g. diethylene glycol) are

subjected to esterification to give an ester (A) comprising a partial ester preferably having a degree of esterification of 80% or lower. Separately, an 8-24C unsaturated alcohol (e.g. oleyl alcohol) and a compound containing a COOH or acid anhydride group and having a molecular weight of 3,000 or lower (e.g. maleic anhydride) are subjected to esterification to give an ester (B) comprising a partial ester preferably having a degree of esterification of 80% or lower. Component A or B, i.e., the ester having an unsaturated alkyl or acyl group and preferably having a free OH or COOH group, is used as the title dispersant.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平4-20579

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月24日

C 09 D 17/00
B 01 F 17/00
17/34
C 08 J 3/20
C 08 K 3/04
C 08 L 21/00
C 09 C 1/56
// C 08 L 21:00

PUJ

6917-4 J

6345-4 G

6345-4 G

7918-4 F

7167-4 J

CEQ B

KCT

PB J

6904-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ゴム用カーボンブラック分散剤

⑯ 特 願 平2-124550

⑰ 出 願 平2(1990)5月15日

⑱ 発 明 者 五十嵐 泰蔵 兵庫県西宮市段上町3丁目13-10-316

⑲ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 衿宜元 邦夫

明 細 書

1. 発明の名称

ゴム用カーボンブラック分散剤

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素数8～24の不飽和脂肪酸のエステルまたは炭素数8～24の不飽和アルコールのエステルからなるゴム用カーボンブラック分散剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明はカーボンブラックをゴムに分散させる際の分散剤に関する。

〔従来の技術〕

周知のように、カーボンブラックは、種々のゴムに対する補強用充填剤として多くのゴム製品に使用されている。

カーボンブラックのゴムに対する補強性がカーボンブラックを構成する一次粒子の大きさおよびカーボンブラックが有する高次構造（以下、ストラクチャーという）の大小に関わるということはよく知られていることである。すなわち、一次粒

子の粒子径が小さくなるほど、つまりカーボンブラック重量当りの表面積が大きくなるほど、またブチルフタレート吸油量で示されるストラクチャーが大きくなるほど、ゴムへの補強性が大きくなることが知られている。

しかし、カーボンブラックが本来もっている補強性が発揮されるためには、カーボンブラックがゴムマトリックス中に均一に分散している必要がある。すなわち、カーボンブラックとゴムとを混練する過程において、ゴム相中にカーボンブラックを均一に分散させることが、ゴム製品の性能保持に必要な条件となる。

カーボンブラックのゴム中での分散性は、一般的に表面積が小さくなるほど、またストラクチャーが小さくなるほど良くなり、特に窒素吸着表面積（以下、 SA/N_2 と略記する）で120 ml/g以下のカーボンブラックでは実用上分散不良を起こすことは少なかった。

しかしながら、 SA/N_2 が130 ml/gを超えるカーボンブラックにおいては、 SA/N_2 が

増大するとともにゴムへの分散性は顕著に低下する。このために、引張り強さ、耐摩耗性で代表される補強性は、 SA/N_2 の増大にもかかわらずわずかな向上しかみられず、 SA/N_2 が $160 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えて増大する場合には逆に補強性の低下をもたらすこともあつた。

この理由は、カーボンブラックの表面積の増大とともにカーボンブラック同志の凝集力が増大するとともに、ゴムとの混練過程において、カーボンブラックの未分散凝集塊の周囲に強固なゲル層が形成され、これによつてカーボンブラックのゴム中への分散が阻害されるためと考えられる。

このように表面積の大きいカーボンブラックは難分散性のために目的とするゴムの強度が得られ難いという問題があるが、さらにゴムとの混練作業時における加工性の悪さも大きな問題となつてゐる。すなわち、ムーニー粘度が極端に増加し、極めて作業性が悪くなるのである。

そこで、これらの問題を解決するため、たとえば特公昭45-5643号公報、特公昭58-2

4462号公報、特公昭43-30417号公報、米国特許第3,282,719号明細書などにみられるように、カーボンブラックの表面を改質しようという試みが種々なされている。

(発明が解決しようとする課題)

しかるに、上記公知のカーボンブラックの表面改質による手段では、 SA/N_2 が $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高表面積のカーボンブラックを対象とした場合には、分散改良効果に顕著な向上は認められず、また高表面積カーボンブラックを配合した未加硫ゴムの難加工性の問題を解決することは極めて困難であつた。

このように、 SA/N_2 の大きなカーボンブラックを使用できれば、既述したように補強効果の大きいすぐれた品質のゴムが得られることはわかつてゐるものの、その実用化がなかなか達成されていないのが現状である。

この発明は、上記従来の事情に鑑み、カーボンブラックのゴム中への分散性、とくに SA/N_2 が $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上となる高表面積のカーボン

ブラックのゴム中への分散性を改良するとともに、ゴムとの混練時における加工性をも改善することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

この発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、カーボンブラックをゴムに分散させる際に、分散剤として不飽和アルキル基または不飽和アシル基を必須として有するエステル化合物を使用することにより、 SA/N_2 の大きい高表面積のカーボンブラックを用いたときでもゴムマトリックス中に良好に分散でき、しかもその混練時の加工性も大幅に改善できることを見出し、この発明をなすに至つた。

すなわち、この発明は、炭素数8~24の不飽和カルボン酸のエステルまたは炭素数8~24の不飽和アルコールのエステルからなるゴム用カーボンブラック分散剤に関するものである。

(発明の構成・作用)

この発明の分散剤であるエステルは、炭素数8~24の不飽和脂肪酸と水酸基含有化合物とのエ

ステル化反応により、あるいは炭素数8~24の不飽和アルコールとカルボキシル基または酸無水物基含有化合物とのエステル化反応により、合成される。

炭素数8~24の不飽和脂肪酸としては、オクテン酸、ウンデセン酸、バルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸などがあり、とくにオレイン酸を使用するのが好ましい。

炭素数8~24の不飽和アルコールとしては、オクテノール、ウンデセノール、ドデセノール、ヘキサデセノール、オレイルアルコール、エルシルアルコール、リノールアルコールなどがあり、とくにオレイルアルコールが好ましい。

水酸基含有化合物としては、種々のアルコール、あるいは活性水素含有化合物のアルキレンオキシド付加物があり、1価アルコールよりも多価アルコールの方が本発明の効果が大きく好適に用いられる。たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブ

Vulcanized Rubber

ロビレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、蔗糖およびこれらのアルキレンオキシド付加物；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミンなどのアルカノールアミンのアルキレンオキシド付加物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどの多価アミンのアルキレンオキシド付加物などが用いられる。

上記の各アルキレンオキシド付加物において、用いるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドなどがあり、このうちの1種または2種以上の混合物として用いられる。2種以上の混合物として使用するときは、その付加体はブロック状でもランダム状でもよいが、ブロック状付加体の方がより好ましい。

また、炭素数8～24の不飽和アルコールのエステルにおいても、そのエステル化率は100%でも有効であるが、カルボキシル基の少なくともひとつがエステル化された、エステル化率が80%以下の部分エステルの方が好ましく、また原料成分として用いるカルボキシル基または酸無水物基含有化合物の分子量が3,000以下であるものがよい。これは、前記不飽和脂肪酸のエステルの場合と同様の理由による。

この発明においては、カーボンブラックの分散剤として、上述のいずれかのエステル、つまり不飽和アルキル基または不飽和アシル基を有し、とくに好ましくは遊離の水酸基もしくはカルボキシル基をさらに有するエステルを用いることが特徴であり、これによれば、不飽和アルキル基や不飽和アシル基に起因するゴムマトリックスとの親和性と、遊離の水酸基やカルボキシル基に起因するカーボンブラック粒子への吸着性とがバランスしあつて、すぐれた分散性能を発揮するのではないかと思われる。

カルボキシル基または酸無水物基含有化合物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、フタル酸、無水フタル酸、アルケニル無水コハク酸、アルケニルコハク酸、トリメリット酸、分子量が3,000以下である低分子量のポリアクリル酸、ポリメタクリル酸または α -オレフィン（たとえば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、オクテン、ジイソブチレン、スチレンなど）-無水マレイン酸共重合物が挙げられる。

炭素数8～24の不飽和脂肪酸のエステルにおいて、そのエステル化率は100%でも有効であるが、水酸基の少なくともひとつがエステル化された、エステル化率が80%以下の部分エステルの方が好ましく、また原料成分として用いる水酸基含有化合物の分子量が3,000以下であるものがよい。これは、分散剤としてのゴムマトリックス中への溶解分散を考えた場合には分子量は小さい方がよく、またカーボンブラック粒子への吸着効率を考えた場合、極性基としての水酸基が存在していた方がよいからである。

この発明の分散剤の使用方法については、とくに限定されない。たとえば、カーボンブラックに対して分散剤が通常0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%となるようにゴム配合物中に混合分散させておいてから、カーボンブラックを混入し、パンバリーミキサーなどで混練する方法、カーボンブラックの造粒時に造粒化剤に混合してカーボンブラックに吸着させ、これをゴム配合物と混練する方法などがある。

ここで用いるゴムおよびカーボンブラックは、従来公知のものをいずれも使用でき、ゴムについては天然ゴムおよび合成ゴムとして知られるあらゆるゴム質ポリマーが包含され、またカーボンブラックについてはその製法、種類を問わずまたブチルフタレート吸油量で示されるストラクチャーの大小にそれほど関係なく使用でき、さらにその表面積が小さいものはもちろんのことSA/N₂が130 ml/g以上、特に160 ml/g以上となる非常に大きな表面積を有するものであつても使用することができる。

(発明の効果)

以上のように、この発明においては、カーボンブラックをゴムに分散させるための分散剤として炭素数8～24の不飽和脂肪酸のエステルまたは炭素数8～24の不飽和アルコールのエステルを用いることにより、カーボンブラックのゴムへの分散性および未加硫ゴムの加工性を、そのSA/N₂が130 ml/g以上であつても顕著に改善することができるから、ゴム製品の機械的強度の面で非常に好結果を得ることができる。

(実施例)

つぎに、この発明を実施例、比較例および試験例を挙げてより具体的に説明する。なお、以下において部とあるのは重量部を意味する。

実施例

第1表に示すモル比のAとBを反応させて得られた、同表記載のエステル化率を有する生成物を、本発明例(試料№1～12)および比較例(試料№13～16)の分散剤として用いた。また、これとは別に、比較例の分散剤として、同表記載の

ポリオキシエチレン(10モル)ノニルフエニルエーテル(試料№17)およびオレイン酸(試料№18)を用いた。

第 1 表

	試料№	A	B	反応モル比 A/B	エステル化率 (%)
本 発 明 例	1	オレイン酸	ジエチレングリコール	1/1	50
	2	"	グリセリン	1/1	33
	3	"	トリエタノールアミン	1.5/1	50
	4	"	ペンタエリスリトール	1.5/1	37
	5	"	ポリオキシエチレン(8モル)エチレンジアミン	2/1	50
	6	"	ポリオキシエチレン(20モル)ソルビタンエーテル	3/1	50
	7	"	ポリオキシエチレン(3モル)アミノエチルプロパノールアミン	1/1	25
	8	オレイルアルコール	無水マレイン酸	1/1	50
	9	"	無水フタル酸	1/1	50
	10	"	ノニル無水コハク酸	1/1	50
比 較 例	11	"	ドデシル無水コハク酸	1/1	50
	12	ステアリン酸	ジエチレングリコール	3/1	25
	13	ステアリン酸	ジエチレングリコール	1/1	50
	14	"	ポリオキシエチレン(8モル)エチレンジアミン	2/1	50
	15	ステアリルアルコール	無水マレイン酸	1/1	50
	16	"	無水フタル酸	1/1	50
	17	ポリオキシエチレン(10モル)ノニルフエニルエーテル			
	18	オレイン酸			

試験例

天然ゴム NR 100部
 ステアリン酸 Stearic acid 2部
 亜鉛華 Zinc oxide 4部
 硫黄 Sulfur 1.5部
 加硫促進剤 Thiocel 1部
 (N-オキシジエチレンジニソベンジ
 チアゾリルスルフェンアミド)

上記のゴム配合組成物に、本発明例および比較例の各分散剤を2部溶解し、150℃に加熱してパンバリーミキサーで攪拌しながら、第2表に示す種々のSA/N₂を有する所定のカーボンブラツクを45部混入し、145℃で30分間加硫を行った。

このようにして得たゴムにつき、そのゴム特性を調べるために以下の試験を行った。結果は第2表に示されるとおりであつた。

<MLVm>

ムーニー粘度計によるスコーチ試験における最低トルク値で示した。

<カーボンブラツク分散度試験>

ASTM D-2663-82 B法により、カーボンブラツクの分散度を測定した。

<耐摩耗試験>

ランボーン摩耗試験機を用い、スリツプ率25% (L25%) およびスリツプ率60% (L60%) での容積損失を測定し、つぎの式にしたがつて、耐摩耗指数を算出した。

$$\text{耐摩耗指数} = (S/T) \times 100 (\%)$$

S: IRB #5 試験片の容積損失

T: 供試試験片の容積損失

<他のゴム特性>

JIS K6300-1974および同K6301-1975に準じて、300%モジュラスおよび引張り強さを測定した。

第 2 表

	試験 No.	分 散 剤 試 料 No.	カーボンブラツク (SA/N ₂)	ML v m	カーボンブラツク 分散度 (%)	300% モジュラス (kg/cm ²)	引張り強さ (kg/cm ²)	耐摩耗指数	
								L25%	L60%
本 発 明 例	1	第1表の 1	160	83	92	180	292	148	138
	2	" 2	160	84	90	178	293	150	140
	3	" 3	160	74	98	190	298	162	153
	4	" 4	160	80	92	179	290	150	140
	5	" 5	160	75	97	176	299	161	150
	6	" 6	160	81	92	176	292	152	141
	7	" 7	160	75	97	191	291	149	138
	8	" 8	160	73	98	191	300	160	151
	9	" 9	160	75	98	193	298	160	151
	10	" 10	160	70	99	193	302	163	153
	11	" 11	160	71	99	193	302	163	153
	12	" 12	160	84	90	175	290	149	138
比 較 例	13	" 13	160	99	72	160	289	140	130
	14	" 14	160	98	73	161	289	142	132
	15	" 15	160	98	73	163	289	144	134
	16	" 16	160	99	72	163	289	145	134
	17	" 17	160	120	63	143	280	135	125
	18	" 18	160	114	62	150	281	140	130
	19	プロセス油*	160	125	50	138	281	125	110

注) *分散剤のかわりに2部用いた。

上記第2表の結果から、この発明の分散剤を用いた場合、 SA/N_2 が160 ml以上のカーボンプラックを用いても、 $ML \times m$ が低くて加工性が良好であり、しかも良好な分散性によりゴム特性もすぐれたものとなることが明らかである。

特許出願人 日本油脂株式会社

代理人 弁理士 弥耳元 邦夫

